©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol.

Von **M. Hönig.**

I. Abhandlung.

Die oben bezeichnete Reaction wurde bereits, wenn auch weniger eingehend und nur zur Ergänzung der von A. Baeyer inaugurirten Untersuchungen über die Phtaleïne dienend, von Jul. Grabowski[1] studirt. Er erhielt durch Erhitzen eines Gemisches von Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure auf 110—115° während zwei Stunden eine dunkle Masse, die nur zum Theil in Alkohol löslich war. Durch Extraction der im Alkohol unlöslichen Substanz mit heissem Benzol resultirte ein beim Erkalten in farblosen Warzen krystallisirender Körper, der nach wiederholtem (15maligem) Umkrystallisiren aus Benzol schöne, farblose, glänzende Krystalle lieferte, denen die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2$ zukam, und deren Bildung Grabowski durch folgende Gleichung versinnlichte:

$$2C_{10}H_8O + CO_2 = C_{21}H_{12}O_2 + 2H_2O$$

Die Ergebnisse der schönen Untersuchungen von Caro und Graebe, Dale und Schorlemmer u. A., in neuerer Zeit namentlich aber die von Zulkowsky über den Rosolsäureprocess, liessen es mir nicht uninteressant erscheinen, den auf Naphtol angewendeten analogen Process gleichfalls einem etwas eingehenderen Studium zu unterwerfen und wurde zunächst das α-Naphtol in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen, da Vorversuche mich belehrt hatten, dass das β-Naphtol wenig dankbare Resultate hoffen liess.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. IV. 1871. S. 661, 725.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es wurden bei den Versuchen stets auf 1 Theil α-Naphtol (Spkt. 94°), ½ Theil concentrirte Schwefelsäure und ½ Theil Oxalsäure, diese, gestützt auf die Erfahrungen, die Zulkowsky bei der Gewinnung der Rosolsäure gemacht hatte, im entwässerten Zustande bei 125—130° durch circa 3—4 Stunden zur Einwirkung gebracht. Zur leichteren Durchführung des Processes wurden nie mehr als 50 Grm. Naphtol auf einmal angewendet und dem entsprechend zu diesen zunächst 25 Grm. Schwefelsäure zugefügt, das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und dann erst 25 Grm. entwässerte Oxalsäure zugesetzt. Um die Temperatur während der ganzen Dauer des Erhitzens möglichst gleichmässig innerhalb des angegebenen Temperaturintervalles erhalten zu können, wurde dasselbe mit Hilfe eines Paraffinbades bewerkstelligt.

Zu Beginn der Einwirkung entwickelten sich reichliche Menge von Kohlenoxydgas und die Masse stellte eine dickflüssige, schwach siedende Flüssigkeit dar. Allmälig liess die Gasentwicklung nach, die Masse wurde mehr und mehr dickflüssiger und nach etwa 3 Stunden konnte nur noch eine stossweise Entbindung von Kohlenoxyd beobachtet werden, wobei sich das Reactionsproduct an den Stellen, wo das Gas zum Durchbruch kam, stets bedeutend aufblähte. Kurz nach Eintreten der letzterwähnten Phase wurde das Erhitzen unterbrochen, und es resultirte sodann eine dunkelviolblaue, harzartig aussehende Masse, die immer von einem hellkupferroth gefärbten Körper durchsetzt war.

Sie wurde zunächst wiederholt mit Wasser im Kolben ausgekocht. Hiebei konnte man beim Umschwenken des Kolbeninhaltes ohne weiters zwei, ihrem Aussehen nach wesentlich von einander verschiedene Körper beobachten. Der Eine von ihnen, und zwar der hellrothgefärbte, erschien beim Durchschütteln der im Wasser vertheilten Masse in Form von seidenartig glänzenden Krystallschüppchen, während der andere eine bei der Kochhitze des Wassers erweichende, dunkelbraunroth gefärbte, amorphe, harzartige Masse darstellte.

Durch Abschlemmen liess sich zunächst ein grosser Theil des krystallinischen Körpers isoliren, während der Rest desselben von dem zähe werdenden zweiten Reactionsproduct festgehalten wurde.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur möglichst vollständigen Gewinnung des krystallinischen Productes wurde die harzartige Masse, die nach dem Erkalten spröde erscheint und sich leicht pulvern lässt, im zerkleinerten Zustande so oft mit sehr starkem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht, als der Alkohol durch die in Lösung überführte Substanz noch deutlich braun gefärbt wurde. Hiebei löste sich fast nur der amorphe, harzartige Körper und die ersten alkoholischen Extracte erschienen tief dunkelbraun gefärbt.

Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol resultirte endlich als Rückstand eine schwach braunroth gefärbte Masse, die der Hauptmasse nach aus einem in Blättchen krystallisirenden Körper bestand, dem nur noch geringe Mengen von amorpher Substanz beigemischt waren.

Zur vollständigen Reinigung dieses Rohproductes wurde dasselbe in sehr viel Chloroform am Rückflusskühler gekocht, die Lösung, welche in der Regel eine sehr schöne purpurviolette Färbung besass, in ein schmales, hohes Becherglas filtrirt, und nun entweder einer sehr langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen oder mit Eisessig versetzt. In beiden Fällen, in letzterem fast unmittelbar nach dem Zusatze des Eisessigs an der Stelle, wo sich die beiden Flüssigkeiten zu vermischen begannen, schieden sich schwach rosa gefärbte Aggregate von Krystallblättchen aus, die sich ziemlich rasch vermehrten und an der Pumpe filtrirt und mit Chloroform wiederholt gewaschen, nach dem Trocknen einen blassrosa gefärbten, seidenglänzenden Körper lieferten, der, unter dem Mikroskope betrachtet, als aus durchwegs gleichartigen Krystallblättchen bestehend, erschien.

Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Chloroform erhält man diesen Körper stets in der angegebenen, äusserst zart rothen Färbung. Er ist in Alkohol, Äther, Petroleumäther so gut wie unlöslich und schwer löslich in kochendem Eisessig und auch in Chloroform. Die Lösung in Eisessig besitzt einen schwachen Stich ins Gelblichbraune, und die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden Krystallblättchen haben gleichfalls diesen Farbenton.

Versetzt man die Lösung in Chloroform mit irgend einem fixen Alkali, so wird sie allsogleich tief sattgrün gefärbt, vollständig einer concentrirten Lösung von Chromoxydsalzen gleichend.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nach kurzem Stehen an der Luft beginnt sich die Färbung der Lösung zu ändern, übergeht allmälig ins Gelbgrüne und endlich ins Braunrothe.

Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde der Körper dreimal aus siedendem Chloroform umkrystallisirt und der Analyse unterzogen. Er verbrennt sehr schwer und die vollständige Verbrennung ist nur bei Benützung eines Platinschiffchens zu erzielen.

Es wurden hiebei folgende Daten erhalten:

I. 0·2732 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·8557 Grm. Kohlensäure und 0·0998 Grm. Wasser.

II. 0·3084 Grm. wie früher getrockneter Substanz gaben 0·9684 Grm. Kohlendioxyd und 0·1141 Grm. Wasser.

III. Aus 0·2828 Grm. Substanz resultirten 0·8848 Grm. Kohlensäure und 0·1025 Grm. Wasser.

Daraus berechnen sich an:

	I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff	85·42%	85·64%	85·33%	85·46%
Wasserstoff	4·06	4·11	4·05	4·07
Sauerstoff	10·52	10·25	10·62	10·46

Aus diesem Procentgehalte ergibt sich als einfachster Ausdruck die Formel

$$C_{22}H_{12}O_2$$

und die Übereinstimmung zwischen der aus dieser Formel sich berechnenden procentischen Zusammensetzung und der gefundenen ist eine ziemlich befriedigende, wie dies die folgende Zusammenstellung beweist:

	Berechnet	Gefunden
C_{22}	85·71%	85·46%
H_{12}	3·89	4·07
O_2	10·40	10·46

Die Bildung dieses Körpers aus Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2C_{10}H_8O + 2CO = C_{22}H_{12}O_2 + 2H_2O.$$

Zur Klarstellung seiner Constitution wurden zunächst jene Reactionen ausgeführt, die über die Zahl der im Molekül ent-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

haltenen Hydroxylgruppen Aufschluss zu geben vermögen; es wurde demnach Phosphorpentachlorid, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl zur Einwirkung gebracht, alle drei jedoch übereinstimmend mit völlig negativem Erfolg.

Die mit Phosphorpentachlorid in geeigneten Verhältnissen innig gemischte Substanz blieb beim Erhitzen am Kühler völlig intact, selbst wenn die Temperatur soweit erhöht wurde, dass bereits sämmtliches Phosphorchlorid sublimirt war; Essigsäureanhydrid, in grossem Überschuss angewendet, führte nach mehr als einstündigem Kochen vollständige Lösung herbei, aber aus der Lösung krystallisirte eine mit der ursprünglichen Substanz völlig identische heraus und die Analyse bewies auch, dass man es mit unveränderter Substanz zu thun habe. Ähnlich verhielt sich Chloracetyl.

Damit ist, unserer heutigen Anschauung nach, das Fehlen von Hydrooxylgruppen erwiesen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich als wahrscheinlicher Ausdruck für die Constitutionsformel dieses Körpers

$$O = C\left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle C = O$$

wornach er als ein Dicarbonyldinaphtylen (Naphtanthrachinon) anzusprechen wäre.

Wird der Körper mit einem grossen Überschusse von Ätzkali durch längere Zeit bei etwa 200° C. zusammengeschmolzen, so erhält man eine schön grün gefärbte Masse, die allmälig zähe wird und zuletzt sich zusammenballt. Unterbricht man in diesem Stadium das Erhitzen, säuert nach dem Erkalten die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt die Lösung mit Äther aus, so resultirt eine, wie oben beschriebene grüne Lösung, die nach dem Abdestilliren des Äthers gelbgrün gefärbte tafelförmige Krystalle hinterlässt, die schon beim Erhitzen auf 100° erweichen und Wasser abgeben. Die ganze Operation muss möglichst rasch durchgeführt werden, da, wie schon früher bemerkt, die Lösung sich unter Zersetzung rasch entfärbt.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Zahlen:

I. 0·2900 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·8641 Grm. Kohlensäure und 0·1182 Grm. Wasser.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

II. 0·2516 Grm. gleichfalls lufttrockener Substanz, jedoch nach mehrtägiger Aufbewahrung, lieferten 0·7536 Grm. Kohlensäure und 0·0978 Grm. Wasser.

Daraus berechnen sich für:

	I.	II.
C	81·27%	81·68%
H	4·53	4·32

Diese Daten stimmen, wenn man die leichte Zersetzbarkeit der Substanz berücksichtigt, ziemlich gut auf die Formel

$$C_{22}H_{14}O_3$$

Die Theorie verlangt 80·98% Kohlenstoff und 4·29% Wasserstoff.

Verhältnissmässig leicht lassen sich die Chlor- und Bromderivate des oben beschriebenen Dicarbonyldinaphtylen darstellen.

Leitet man in eine Chloroformlösung desselben Chlorgas, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit sehr schön entwickelte farblose Krystalle aus. Die Ausscheidung nimmt stetig im Anfange zu, nach einer gewissen Zeit ist aber keine Vermehrung der Krystalle mehr zu beobachten. Unterbricht man alsdann das Einleiten von Chlorgas und lässt die Flüssigkeit über Kalk einige Zeit stehen, so findet noch eine Anreicherung von Krystallen statt. An der Pumpe filtrirt, mit Chloroform gewaschen, stellt das Chlorproduct unter dem Mikroskop sehr schön ausgebildete Tafeln des monoklinen Systems dar, die völlig farblos und durchsichtig erscheinen.

Die Analyse ergab Werthe, die sehr gut auf die Formel $C_{22}H_{10}Cl_2O_2$ stimmen.

I. 0·3536 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·9060 Grm. Kohlendioxyd und 0·0907 Grm. Wasser.

II. 0·1552 Grm. Substanz lieferten 0·1164 Grm. Chlorsilber.

Hieraus ergibt sich

	I.	II.	Berechnet
C	69·87%	—	70·02%
H	2·85	—	2·65
Cl	—	18·57%	18·83

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Bromproduct fällt beim Vermischen der Chloroformlösung mit der $2Br_2$ entsprechenden Menge Brom in Eisessig gelöst, als fleischfarbiger krystallinischer Niederschlag heraus. Der Niederschlag, auf einem Filter gesammelt und mit Chloroform ausgekocht, besteht aus monoklinen säulenförmigen Krystallen und entspricht seiner Zusammensetzung nach der Formel $C_{22}H_{10}Br_2O_2$.

I. 0·2638 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·5539 Grm. Kohlendioxyd und 0·0562 Grm. Wasser.

II. Aus 0·2209 Grm. Substanz wurden 0·1774 Grm. Bromsilber erhalten.

Das entspricht:

	I	II	Berechnet
C	56·93%	—	56·65%
H	2·37	—	2·14
Br	—	34·18%	34·33

Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Das bei Kochhitze erhaltene Reactionsproduct ist, wie zahlreiche Analysen erwiesen, wahrscheinlich ein Gemisch des Mono- und Dinitroproductes. Bisher konnte ich keinen Weg ausfindig machen, der eine Isolirung der Nitroproducte ermöglichen würde.

Die weitere Untersuchung des im Vorstehenden beschriebenen krystallinischen Körpers, sowie die des in Alkohol löslichen amorphen, von dem es mir bisher nicht gelang, irgend ein krystallisirendes Derivat zu erhalten, soll Gegenstand einer nächsten Abhandlung sein.

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.